

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-258818

(43)Date of publication of application : 19.10.1990

(51)Int.Cl.

C08F297/04

(21)Application number : 01-335128

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1989

(72)Inventor : KITAHARA SHIZUO
NAGATA NOBUO

(30)Priority

Priority number : 63332303 Priority date : 28.12.1988 Priority country : JP

(54) CROSSLINKED SHAPE MEMORIZING BLOCK COPOLYMER, USAGE THEREOF AND SHAPE MEMORIZING MOLDED BODY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject crosslinked copolymer, having a lower dissociation temperature in thermally reversible crosslinking than the glass transition temperature and the specific glass transition temperature and excellent in shape recoverableness, etc., by thermally and reversibly crosslinking a block copolymer of an aromatic vinyl monomer and a conjugated diene-based monomer.

CONSTITUTION: The objective crosslinked copolymer, obtained by copolymerizing an aromatic vinyl monomer with a conjugated diene-based monomer and thermally reversibly crosslinking the resultant copolymer (e.g. crosslinking the copolymer with a crosslinking agent having a thermally reversible atomic group) and having a higher dissociation temperature in the thermally reversible crosslinking than the glass transition temperature and 70-140° C glass transition temperature. The above-mentioned crosslinked copolymer is then molded at a temperature above the glass transition temperature to provide a molded body memorizing the shape in molding. The obtained molded body is subsequently deformed into a desired shape at a temperature below the glass transition temperature and then cooled to a temperature below the dissociation transition temperature to fix the deformation. If the resultant molded body, as necessary, is heated to a temperature below the glass transition temperature and above the dissociation transition temperature, the shape is recovered into that in the molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-258818

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 297/04

識別記号
MRE

庁内整理番号
7142-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)10月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 形状記憶性ブロック共重合体架橋体及びその使用法並びに形状記憶成形体

⑮ 特 願 平1-335128

⑯ 出 願 平1(1989)12月26日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)12月28日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-332303

⑳ 発 明 者 北 原 静 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

㉑ 発 明 者 永 田 伸 夫 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

㉒ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶性ブロック共重合体架橋体及びその使用法並びに形状記憶成形体

2. 特許請求の範囲

1. 芳香族ビニル単量体と共役ジエン系単量体とのブロック共重合体を基体重合体とし、該基体重合体を熱可逆的に架橋させて得られる架橋体であつて、該架橋体の解離重合体のガラス転移温度が該架橋体に含有される熱可逆的架橋の解離温度より高く、かつ、該ガラス転移温度が70℃でないし140℃の範囲にあることを特徴とする形状記憶性ブロック共重合体架橋体。

2. 請求項1の形状記憶性ブロック共重合体架橋体を該架橋体の解離重合体のガラス転移温度以上の温度で成形することにより該成形時の形状を記憶した成形体とし、該成形体に前記ガラス転移温度未満の温度で任意の変形を与えたのち、該架橋体に含有される熱可逆的

架橋の解離温度以下の温度に冷却することによって該変形を固定し、更に前記ガラス転移温度未満で、かつ、前記解離温度を超える範囲の所要温度に加熱することによって該変形の固定を解除して、成形時に記憶している形状に回復させる形状記憶性ブロック共重合体架橋体の使用法。

3. 請求項1の形状記憶性ブロック共重合体架橋体を該架橋体の解離重合体のガラス転移温度以上の温度で成形することにより得た形状記憶成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、形状記憶性を有するブロック共重合体架橋体及びその使用法並びに形状記憶成形体に関し、更に詳しくは、成形加工性及び形状回復性に優れ、繰り返し形状記憶付与が可能な形状記憶性ブロック共重合体架橋体及びその使用法並びに形状記憶成形体に関する。

(従来の技術)

形状記憶成形体は、その形状のままでは装飾、組立、搬送等の作業が困難な場合に変形を与えてその取扱が容易になるようにし、かつ、装飾等の作業が終了した後で元の形状に回復して本来の目的とする機能を発揮させることができる成形体であって、各種の工業的用途を有している。また、形状記憶成形体は、変形した成形体を元の状態に回復させること自体を目的とする例えば玩具などの用途にも用いられる。

このような形状記憶成形体として、例えばポリノルボルネン系ポリマー成形体（特開昭59-53528）、ポリカプロラク톤を用いた架橋成形体（特開昭59-11315）、結晶性ジエン系架橋成形体（特開昭62-192440）或はビニル系ポリマーとアクリル酸誘導体ポリマーとの混合物から成る三次元網目構造体（特開昭62-174263）等が知られているが、これらは成形加工性、形状回復温度或は成形体のリサイクル使用等の点で実用上必ずしも満足できるものではない。

未調の温度で任意の変形を与えたのち、該架橋体に含有される熱可逆的架橋の解離温度以下の温度に冷却することによって該変形を固定し、更に前記ガラス転移温度未満で、かつ、前記解離温度を超える範囲の所望温度に加熱することによって該変形の固定を解除して、成形時に記憶している形状に回復させる形状記憶性ブロック共重合体架橋体の使用法、並びに上記形状記憶性ブロック共重合体架橋体を該架橋体の解離重合体のガラス転移温度以上の温度で成形することにより得た形状記憶成形体が提供される。

本発明において、基体重合体、解離重合体又は変性基体重合体についてガラス転移温度というときは、これらの重合体中に含まれる芳香族ビニル重合体部分のガラス転移温度を意味する。

本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体の合成に使用される基体重合体は、芳香族ビニル単量体と共役ジエン系単量体とのブロック共重合体である。この共重合体の合成に用いる芳香族ビニル単量体は共役ジエン系単量体とブロック共重合

（発明が解決しようとする課題）

本発明者らは、成形加工性及び形状回復性に優れ、繰り返し形状記憶付与が可能な形状記憶成形体を得るべく鋭意検討を重ねた結果、特定のブロック共重合体架橋体を用いれば前記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

（課題を解決するための手段）

かくして本発明によれば、芳香族ビニル単量体と共役ジエン系単量体とのブロック共重合体を基体重合体とし、該基体重合体を熱可逆的に架橋させて得られる架橋体であって、該架橋体の解離重合体のガラス転移温度が該架橋体に含有される熱可逆的架橋の解離温度より高く、かつ、該ガラス転移温度が70℃ないし140℃の範囲にあることを特徴とする形状記憶性ブロック共重合体架橋体、及びこの形状記憶性ブロック共重合体架橋体を該架橋体の解離重合体のガラス転移温度以上の温度で成形することにより該成形時の形状を記憶した成形体とし、該成形体に前記ガラス転移温度

可能なものであれば特に限定されず、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、イソプロベニルナフタレン等を示すことができる。また、共役ジエン系単量体としてはブタジエン、イソプレン、ビベリレン、フェニルブタジエン、1,4-ジフェニルブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等を例示することができる。これらの芳香族ビニル単量体或は共役ジエン系単量体は、それぞれ一種類のみを用いても、二種類以上を併用してもよい。これらの単量体から合成されるブロック共重合体は、ジブロック共重合体でもトリブロック以上のマルチブロック共重合体でもよく、また、直鎖状のブロック共重合体でも各種カップリング剤を用いて又は用いないで得られる分岐状或は放射状のブロック共重合体であってもよい。更に、これらのブロック共重合体を部分的に水溶化したものでもよい。

これらのブロック共重合体の分子量は特に制限

されないが、通常、共重合体の分子量が3万～80万、好ましくは5万～50万、芳香族ビニル重合体部分の分子量が3千～30万、好ましくは5千～20万のものが使用される。また、これらのブロック共重合体における芳香族ビニル重合体部分と共役ジエン系重合体部分との比率も特に限定されない。

本発明においては、上記ブロック共重合体のうち、ガラス転移温度が70℃でないし140℃のものが使用される。熱可逆的架橋可能な原子団としてイオン架橋基を用いるときは、それによって得られる熱可逆的架橋の解離温度との関係から、ガラス転移温度が80℃以上のものが好ましい。

本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体は、上記基体重合体を熱可逆的架橋可能な原子団により架橋させることによって得られる熱可逆的架橋体である。本発明において、熱可逆的架橋とは熱可逆的に結合・解離可能な架橋をいう。

本発明において熱可逆的架橋可能な原子団とは、基体重合体中に、熱可逆的架橋可能な原子団を導

入した基体重合体（本発明において、変性基体重合体という。）中に、又は架橋剤として他の化合物を併用する場合における当該他の化合物中に、それぞれ、含有される他の原子団と反応して熱可逆的架橋を形成することのできる原子団をいう。本発明において原子団とは、原子、基及び分子をいい、これらは電気的に中性のものであってもイオンであつてもよい。

また、熱可逆的架橋可能な原子団は変性基体重合体に含まれていてもよく、架橋剤として併用される化合物に含まれていてもよい。変性基体重合体の合成には従来公知の方法が適用でき、特に制限されない。

また、熱可逆的架橋可能な原子団は同種の原子団間で架橋するものであつても、異種の熱可逆的架橋可能な原子団と架橋するものであつてもよく、更に、例えば金属塩等のごとき他の化合物を架橋剤として併用して架橋するものであつても単独で使用するものであつてもよい。

具体的な架橋方法としては、基体重合体を熱可逆的架橋可能な原子団を有する架橋剤で架橋する方法、基体重合体と変性基体重合体とを変性基体重合体中の熱可逆的架橋可能な原子団によって或は更に熱可逆的架橋可能な原子団を有する架橋剤を介在させて架橋する方法、変性基体重合体を変性基体重合体中の熱可逆的架橋可能な原子団によって或は更に熱可逆的架橋可能な原子団を有する架橋剤を介在させて架橋する方法等を示すことができる。

基体重合体又は変性基体重合体の熱可逆的架橋反応は、必要に応じて上記架橋剤の存在下で、これらを均一に混合することによって容易に起こる。これらの反応は主として溶液中或は固相中で行なわれるが、特に限定されるものではない。

本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体は、該架橋体に含有される熱可逆的架橋の解離温度以上に加熱することにより解離させることができる。このときに生成する重合体を、本発明において解離重合体という。解離重合体はその生成の過程から明らかのように、基体重合体又は変性基体重

合体と同一の構造を有する。ところで、変性基体重合体のガラス転移温度は、熱可逆的架橋が基体重合体の共役ジエン系重合体部分に導入され、しかもその量が少ないために基体重合体のガラス転移温度と同じである。従つて、解離重合体のガラス転移温度は基体重合体のそれと同じであり、70℃でないし140℃の範囲にある。

本発明において、熱可逆的架橋の解離温度は解離重合体のガラス転移温度より低ければよいが、実用的には、解離温度は解離重合体のガラス転移温度より10℃以上低いことが好ましい。

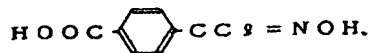
本発明において使用される熱可逆的架橋可能な原子団の種類及び量は、解離重合体のガラス転移温度と熱可逆的架橋の解離温度とが上述の関係を満足するように選定される。熱可逆的架橋可能な原子団の量は、通常、基体重合体の10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、その最適量は基体重合体を構成する単量体の種類及び組成、基体重合体の分子量、該熱可逆的架橋可能な原子団の種類、併用される架橋剤の種類及び量並びに

所望の形状記憶性に応じて実験により適宜決定すればよい。本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体に含まれる熱可逆的架橋の数は基体重合体1分子当たり少なくとも2個以上必要であるが、本発明の目的を損なわない限り、熱可逆的架橋を1個しか有さない基体重合体が含まれていてもよい。

本発明において用い得る熱可逆的架橋可能な原子団として以下のような具体例を示すことができるが、これらに限定されない。

熱可逆的架橋を行なう原子団の第1の例はイオン架橋基である。イオン架橋基はこれとの間でイオン架橋を形成する架橋剤と併用されて熱可逆的架橋を形成する。この熱可逆的架橋の解離温度は一般に70~100℃である。

イオン架橋基の代表例はカルボキシル基である。カルボキシル基は無水マレイン酸やチオグリコール酸をラジカルが存在下で付加させる方法、或はヒドロキサミルクロリド酸(その例として、



$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CCl}_2 = \text{NOH}$ を示すことがで

ニリンを反応させる方法が知られている。このような第三級アミノ基と組み合わせる架橋剤としては、1,10-ジクロロデカン、1,12-ジクロロドデカン、1,16-ジクロロヘキサデカン、1,18-ジクロロオクタデカン等のジハロゲン化合物が一般に使用される。

熱可逆的架橋可能な原子団の第2の例は共役ジエン構造を有する原子団である。この原子団は、炭素-炭素二重結合との間でディールス・アルダー反応-逆ディールス・アルダー反応を行なうことにより、付加と解離の可逆反応を行なうことができる。この原子団による熱可逆的架橋の解離温度は一般に120~160℃である。また、この原子団を2以上有する化合物の具体例としては、ビスシクロペンタジエニルペンタンなどのビスシクロペンタジエニル化合物、ビスブタジエニルペンタンなどのビスブタジエニル化合物、2-ビニルブタジエン、ジシクロペンタジエン等が示される。これらの共役ジエン構造を2以上有する化合物を架橋剤として使用する場合は、成形温度との

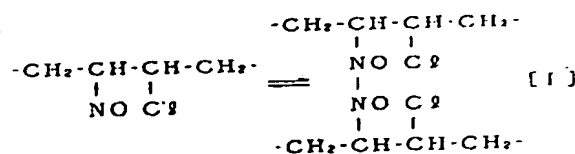
関係から成形時の揮散の少ない高沸点の、好ましくは200℃以上の沸点を有するものが有利である。

類似のイオン架橋を形成するイオン架橋基として、エチルチオグリコレートを示すことができる。この基はメルカプト酢酸エチルを過酸化物により炭素-炭素二重結合に付加させて得られる $-\text{SCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ の構造を有するものであるが、これに架橋剤として水酸化カルシウムを添加するとエステル基の加水分解によってカルボキシル基が生成して同時にイオン架橋が形成される。

カルボキシル基に代えてスルホン酸基を用いても同様にイオン架橋を形成することができる。

イオン架橋基の第3の具体例として第三級アミノ基を示すことができる。炭素-炭素二重結合への第三級アミノ基導入方法としては、無水マレイン酸モノアルキルアミドやニトロソアルキルア

ミドを反応させる方法が知られている。この化合物は炭素-炭素二重結合に容易に付加し、下式[I]に示す結合・切断の可逆反応をする熱可逆的架橋を形成する。この熱可逆的架橋の解離温度は一般に70~160℃である。



また、三酸化二窒素を用いても同様にニトロシル基を導入することができ、同様の熱可逆的架橋を形成することができる。

本発明の形状記憶成形体は、本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体を、例えばオープンロール、パンパリーミキサー、ニーダー等で混合した後、押出成形、射出成形、プレス成形等の方法

により、その解離重合体のガラス転移温度以上の温度で成形することによって得られる。成形体の形態は特に限定されない。

本発明の形状記憶成形体を製造する際に、本発明の効果を損なわない限りにおいて、他のゴム(天然ゴムやシス-1,4-ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、エチレン-プロピレン共重合ゴム或はブチルゴム等の合成ゴム)を添加してもよい。更に必要に応じて充填剤、ゴム補強剤、ゴム軟化剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、粘着付与樹脂その他の配合剤を添加することができる。

本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体の使用法について説明する。

本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体を、該架橋体の解離重合体のガラス転移温度以上の温度で成形することにより成形時の形状を記憶した成形体とする。成形の方法は特に限定されるものではなく、従来公知の各種成形法を採用することができる。

形状回復温度)に加熱することによって変形の固定を解除して、成形時に記憶している形状に回復させる。形状回復温度が高いほど形状回復は遅いが、前記ガラス転移温度以上の温度では形状に関する記憶の一部又は全部が失われてしまう。加熱の手段も特に限定されず、成形時と同様の各種方法を採用することができる。

本発明の形状記憶成形体は、形状回復温度が形状記憶性ブロック共重合体架橋体の解離重合体のガラス転移温度以下で比較的低温で容易に形状回復が可能である。

本発明の形状記憶成形体は繰り返し再使用が可能である。即ち、一旦成形を行なつてある形状を記憶させた後でも、これを再び解離重合体のガラス転移温度以上に加熱すれば、既に付与されている形状記憶が消失するので、この状態から改めて上記のように形状記憶付与を行なつて新たな用途を持つ新たな形状の成形体を得ることができる。

(発明の効果)

かくして本発明によれば、成形加工性及び形状

この形状を記憶した成形体を前記ガラス転移温度未満の温度で任意の方法で任意の形状に変形する。このときの温度(変形温度)は、好ましくは該架橋体に含有される熱可逆的架橋の解離温度より10℃以上高い温度であるが、更に低い温度で変形することも可能である。変形の与え方に特に制限はなく、成形体の形状や肉厚等に応じて成形体を変形させ易い温度雰囲気下(例えば、加熱空気中、加熱液体中、水蒸気中等)に置き、適当な器具、装置を用いて或は素手で行なえばよい。

次に、変形された成形体を、その形状を維持したまま、前記解離温度以下の温度に冷却することによってその変形を固定する。なお、変形温度が前記解離温度以下のときは変形固定も同時に行なわれるので改めて固定操作を行なう必要はない。変形固定の手段としては、冷水、冷浴液、冷風等の冷却媒体中に投入する方法を例示することができるが、これらの方法に限定されない。

この変形が固定された成形体を前記解離温度を超え、前記ガラス転移温度未満の範囲の温度(形

回復性に優れ、繰り返し形状記憶付与が可能で、しかも比較的低い形状回復温度を有する形状記憶性ブロック共重合体架橋体を得ることができる。この形状記憶性ブロック共重合体架橋体は、形状を記憶させた後、任意の形状に変形し、この変形を固定し、必要に応じて元の形状に回復させることができる。本発明の形状記憶性ブロック共重合体架橋体は、各種成形法により所望の形状を記憶した種々の形態の成形体とすることができる。これらの成形体は、その形状のままでは装荷、組立、搬送等の困難な場合に、取り扱いが容易になるように形状を変え、装荷、組立、搬送等を行なつた後に、所定の形状に回復させて、本来の目的とする機能を発揮させることができる。このような特性を利用した本発明の形状記憶成形体の用途としては、パイプや電線等の接合部の接合材やシール材、パイプや棒状物体の内外部ラミネート材、スプリント材、各種固定材、衝撃吸収材等がある。また、本発明の形状記憶成形体は、変形させた成形体を元の状態に回復させることに主眼をおいた

用途にも使用することができる。このような用途の例には玩具用部材、教材、装飾品等がある。また、これらの用途において、形状を完全に回復させることは必ずしも必要ではなく、形状回復しようとする成形体の性質を利用してこれに物品を把持させたり、或はこれで物品内の空間を密封させたりする用途に使用することもできる。

(実施例)

以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例中の部及び％は、特に断りのないかぎり、重量基準である。

各実施例において、重合体の分子量は、テトラヒドロフランをキャリアーとする高速液体クロマトグラフィーにより求めたポリスチレン換算重量平均分子量である。また、熱可逆的架橋の解離温度はセイコー電子機器TWA-SS100型熱応力測定装置を用いて、ガラス転移温度は示差走査熱量計(DSC)によって、炭素-炭素二重結合の水素化率はヨウ素価法によって、それぞれ、測定した。

たのち室温に冷却して、直径5mm、長さ20mmの内柱状の形状記憶成形体を得た。90℃の熱水中でこの成形体の両端をペンチで挟んで長さが約30mmになるように引き伸ばし、この状態で室温に戻したところ、引き伸ばされた状態のまま形状が固定された。この引き伸ばされた成形体を再度90℃の熱水中に浸漬したところ、元の形状に回復し、回復率は94%であった。但し、回復率は
$$\frac{((\text{形状回復後の長さ} - \text{変形固定時の長さ}))}{(\text{変形前の長さ} - \text{変形固定時の長さ})} \times 100$$
により求めた。

実施例2

α -メチルスチレン-イソブレン- α -メチルスチレンブロック共重合体(α -メチルスチレン量69%、分子量15万、ガラス転移温度110℃)とスルホン酸基を含むヒドロキサミルクロリド($\text{HO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}=\text{NOH}$)とを特公昭47-25712号の方法に準じて反応させて、共重合体にイソオキサゾリン環を介して共重合体100g当たり0.81gのスルホン酸基を導入した。この

なお、各実施例において使用しているブロック共重合体は、常法に従って、炭化水素溶媒中で有機リチウム系重合開始剤を用いて、使用する芳香族ビニル単量体の半量をまず重合した後、共役ジエン系単量体の全量を投入して重合を継続し、更に芳香族ビニル単量体の残量を添加して重合を完結させることによって得たものである。

実施例1

スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(スチレン量82%、分子量25万、ガラス転移温度98℃)に、英国特許第1332050号の方法に準じて無水マレイン酸を付加して、カルボキシル基を共重合体100g当たり0.45g有する共重合体を得た。この共重合体100部及び亜鉛華3部を6インチロールで混練してシート状の、熱可逆的架橋を有するブロック共重合体架橋体を作製した。その熱可逆的架橋の解離温度は85℃、解離重合体のガラス転移温度は98℃であった。このシートを金型に仕込み、成形温度120℃、成形圧力60kg/cm²で10分間保持し

塑性基体重合体100部及び亜鉛華5部を6インチロールで混練してシート状の、熱可逆的架橋を有するブロック共重合体架橋体を得た。その熱可逆的架橋の解離温度は95℃、解離重合体のガラス転移温度は110℃であった。前記シートを金型に仕込み、成形温度130℃、成形圧力100kg/cm²で15分間保持したのち室温に冷却して、長さ0.3mm、幅30mm、長さ150mmのシート形状記憶成形体を得た。この成形体を100℃の熱水中で直径5mmの鉄心に巻き取り、この状態で室温に戻したところ、そのままのロール状物が得られた。このロール状の成形体を再度100℃の熱水中に置いたところ、完全に元のシート状に回復した。

実施例3

スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(スチレン量66%、分子量1.5万、ガラス転移温度88℃)に、G.T.Knightら(Tetrahedron, 27, 6201(1971))の方法に準じてニトロソジメチルアニリンを反応させて共重合体中

の炭素-炭素二重結合1個当り 0.03個のジメチルアミノ基を有する共重合体を得た。この共重合体100部及びジクロロドデカン5部を6インチロールで混練してシート状の、熱可逆的架橋を有するブロック共重合体架橋体を作製した。その熱可逆的架橋の解離温度は75℃、解離重合体のガラス転移温度は88℃であった。このシートを金型に仕込み、成形温度120℃、成形圧力60 kg/cm²で10分間保持したのち室温に冷却して、形状記憶成形体として内径30mm、肉厚直径2mmのリングを得た。このリングを80℃の温風中で8の字型にねじ曲げ、この状態のまま25℃の水に浸したところ、ねじ曲げた状態のままで形状が固定された。このねじ曲げられたリングを再度80℃の温風中に放置したところ、完全に元の形状に回復した。

実施例4

実施例2で得られた形状回復後のシートを、金型に仕込み、成形温度130℃、成形圧力100 kg/cm²で15分間保持したのち室温に冷却して、

直径5mm、長さ20mmの内柱状の形状記憶成形体を得た。100℃の熱水中でこの成形体の両端をペンチで挟んで長さが約30mmになるように引き伸ばし、この状態で室温に戻したところ、引き伸ばされた状態のまま形状が固定された。この引き伸ばされた成形体を再度100℃の熱水中に浸漬したところ、元の形状に回復し、実施例1と同様の式によって求めた回復率は95%であった。

以上の各実施例の結果から、本発明の形状記憶性ブロック重合体架橋体及びこれから得られる形状記憶成形体が、良好な成形加工性及び形状回復性を示し、比較的低い形状回復温度を有し、繰り返し形状記憶付与が可能なが分かる。

特許出願人 日本ゼオン株式会社